

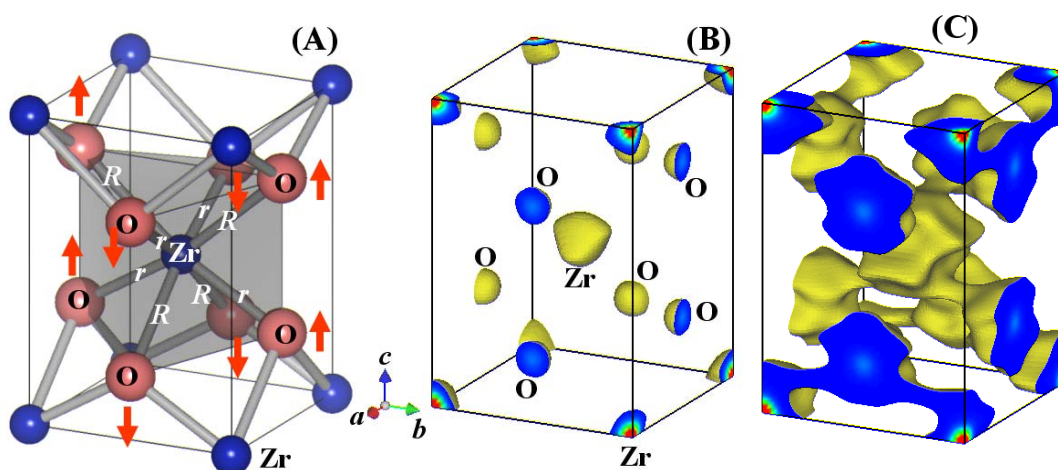
## 酸化ジルコニウムナノ粒子の結晶構造と酸素欠損

(東京工業大学) 八島正知・ 脇田崇弘 (東北大学) 恒川信

**緒言:** ナノ粒子の結晶構造と電子密度分布を調べることは興味深い。酸化ジルコニウムナノ粒子のサイズが減少すると, Zr の価数が 4 価から最大 2 価まで減少することが XPS により示された (Tsunekawa ら, *Appl. Surf. Sci.*, **252** (2005) 1651-1656)。これは酸素欠損の存在を強く示唆する。本研究では, 単斜相と正方相が共存する酸化ジルコニウムナノ粒子の放射光粉末回折測定を行い, 各相の酸素欠損量および正方相の電子密度分布を解析したので報告する。なお, 本研究成果は, Yashima & Tsunekawa, *Acta Cryst.*, **B61** (2006) 161-164. に出版された。

**実験方法:** ジルコニウム( )プロポキシドの 1-プロパノール溶液とトリエタノールアミンを混合して得た前駆体ゾルを 393K で熱加水分解した。洗浄後, 398K で仮焼して酸化ジルコニウムナノ粒子が得られた。ICP 発光分析によると化学組成は  $(\text{Zr}_{0.994}\text{Hf}_{0.006})\text{O}_{2-\delta}$  であった。電子顕微鏡観察により, この試料は 9~28nm のナノ粒子から成っていることが示された。高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設の BL-4B<sub>2</sub> に設置された多連装粉末回折計により 298K で放射光粉末回折測定を実施した (波長 1.20200 Å)。

**結果・考察:** 放射光粉末回折プロファイルのすべての反射は単斜 ( $P2_1/c$ ) および正方 ( $P4_2/nmc$ ) 構造により指数付けされた。二相によりリートベルト解析を行った。観測強度は計算強度と良く一致した ( $R_{\text{wp}}=6.10\%$ , Goodness of fit= 0.968,  $R_{\text{I}}(\text{tet})=0.87\%$ ,  $R_{\text{I}}(\text{mono})=0.80\%$ )。単斜と正方相の割合は各々 84.9wt%, 15.1wt% と見積もられた。正方に比べ単斜相の単位胞体積の方が大きかった。単斜相の酸素欠損量は誤差範囲内で 1 であり, 正方相の酸素原子の占有率は 0.984(4) であった (対応する化学式は  $(\text{Zr}_{0.994}\text{Hf}_{0.006})\text{O}_{2-\delta}$  ( $\delta=0.031(7)$ ))。酸素原子は  $c$  軸に沿って 0.237(1) Å 変位している (Fig.1(A)) ため, 長い Zr-O 結合 (Zr-O 距離  $R=2.3562(6)$  Å) と短い Zr-O 結合 (Zr-O 距離  $r=2.0805(5)$  Å) ができる。次に最大エントロピー法 (MEM) と MEM に基づいたパターンフィッティングによって電子密度を解析した。Zr 原子は非等方的な電子密度分布を有するが, 短い Zr-O 結合の方向に分布が狭く, 長い Zr-O 結合の方向の分布が広い (Fig.1(B))。逆に, 短い Zr-O 結合間の共有結合の方が長い結合間に比べて強かった (Fig.1(C))。



**Figure 1:** (A) Refined crystal structure and equi-electron-density surfaces (B) at 10 and (C) at 1 Å<sup>3</sup> of the tetragonal zirconium oxide nanoparticles. Two bond lengths between the cation and anion are  $R=2.3562(6)$  Å and  $r=2.0805(5)$  Å. Arrows stand for the displacements of oxygen atoms along the  $c$  axis (0.237(1) Å).